

ANISOTROPIA INDUCIDA POR CAMPO MAGNETICO EN PEROVSKITAS DE COBALTO

J. MIRA y J. RIVAS

*Área de Electromagnetismo
Departamento de Física Aplicada, Facultade de Física
Universidade de Santiago, E-15706 Santiago de Compostela*

M. A. SEÑARIS RODRIGUEZ

*Departamento de Química Fundamental, Facultade de Ciencias
Universidade de A Coruña, E-15071 A Coruña*

RESUMEN

En este trabajo se examina la anisotropía magnética de la perovskita de cobalto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$, material de alto interés tecnológico. Las medidas convencionales, hechas en la zona de alto campo, arrojan un valor de anisotropía magnética muy elevado, que contrasta con los bajos valores de campo coercitivo medidos en los ciclos de histéresis del material. De los datos de campo coercitivo se calcula la anisotropía magnética en la región de bajo campo, evidenciando una sorprendente reducción de esta magnitud, lo que demuestra su dependencia con el campo externo aplicado. El efecto es explicado en términos de una transición, inducida por campo magnético, del estado de espín de los iones de cobalto, desde una configuración de bajo espín a una de espín intermedio, lo que cubre al ión de cobalto en un ión Jahn-Teller.

Palabras clave: Magnetismo, anisotropía magnética, efectos inducidos por campo, perovskitas, física.

ABSTRACT

In this work we examine the magnetic anisotropy of the cobalt perovskite $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$, a material of high technological interest. Conventional measurements, done in the high-field regime, yield a very high value of magnetic anisotropy, which is in clear contrast with the low coercive field values observed in hysteresis loops. From such values, magnetic anisotropy in the low-field region is calculated, evidencing a surprising reduction of this magnitude, demonstrating its dependence on the external applied field. This anomalous effect is explained in terms of a magnetic field induced spin state transition of the cobalt ions, from a low-spin to an intermediate-spin configuration, which transforms them into Jahn-Teller ions.

Keywords: Magnetism, magnetic anisotropy, field induced effects, perovskites, physics.

INTRODUCCION

Las perovskitas son sólidos, de fórmula general ABX_3 , que combinan elementos metálicos con no metálicos (X normalmente es oxígeno), con una especial disposición atómica. Se trata de los minerales más abundantes de la tierra (MacCammon, 1997) y, desde hace tiempo, tema de interés para geólogos, gracias a su valor informativo para conocer la historia del planeta. Sin embargo, en las últimas décadas se han convertido en materiales estrella desde un punto de vista tecnológico, debido a que tanto las perovskitas naturales como las sintéticas presentan una notable variedad de propiedades eléctricas. En el caso de perovskitas de cobalto, son buenas candidatas para el desarrollo de sensores magnéticos, como posibles electrodos de almacenadores de energía eléctrica o supercondensadores (Kötz y Carlen, 2000), o como avanzados generadores de potencia eléctrica -“solid oxide fuel cells”(Yamamoto, 2000) y termoeléctrica (Mahan, Sales y Sharp, 1997).

Mientras que una determinada estructura cristalina se asocia generalmente con una propiedad eléctrica específica, estos materiales cubren toda la gama (Raychaudhuri, 1995), desde aislantes, semiconductores, hasta metales, conductores superiónicos (en los que son iones, en vez de electrones, los que establecen un flujo a través del cristal) o incluso superconductores de alta temperatura crítica (Bednorz y Müller, 1986).

Presentan asimismo gran variedad de efectos: ferroelectricidad, transiciones metal-aislante, efectos electroópticos, piezoelectricidad, piroelectricidad, etc. (Goodenough, 1955; Goodenough, 1970).

Tal variedad de propiedades se debe a que ligeras modificaciones de su estructura conducen, a menudo, a grandes variaciones de sus propiedades físicas. Esta estructura es cúbica (Figura 1 (a)), y puede ser descrita como octaedros BX_6 unidos por sus extremos y con iones A en sus intersticios, tal y como se muestra en la Figura 1 (b). La sencillez de su estructura hace que hayan servido históricamente (y lo sigan haciendo) a la Física en el estudio de las correlaciones entre propiedades eléctricas y magnéticas de sólidos. Las variaciones de estructura se consiguen a través de la mezcla de diferentes elementos en la misma localización cristalina, o en la introducción (dopado) de iones divalentes en el sitio A, lo que genera un material de fórmula $A_{1-x}A'_xBX_3$.

En 1993, Von Helmolt y colaboradores encontraron un nuevo efecto a añadir a la ya extensa fenomenología de estos materiales: en una perovskita de manganeso se encontraba una enorme variación de la

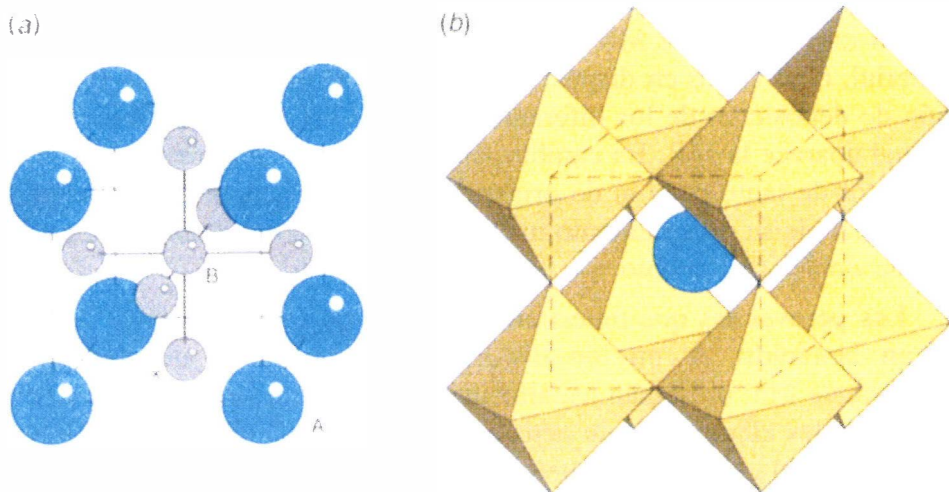


Figura 1: Estructura cristalográfica de la perovskita cúbica genérica ABX_3 . En la celda unidad, los cationes A y B se localizan en los vértices y centro del cubo, respectivamente (a). Los aniones X se enlazan fuertemente con el B formando un octaedro regular muy estable. La estructura puede visualizarse como formada por octaedros regulares que, a modo de elementos de construcción, se enlazan entre sí por los vértices en las tres direcciones del espacio (b). Los átomos A ocupan entonces las posiciones intersticiales entre cada ocho octaedros.

resistencia eléctrica ante la presencia de un campo magnético. El fenómeno fue detectado poco más tarde en variantes del mismo sistema (Jin et al., 1994), y bautizado con el nombre de magnetorresistencia colosal (MRC). Este descubrimiento se produjo en un momento de gran agitación en el mundo de los sensores, puesto que en 1988 se había encontrado un efecto similar en multicapas (Baibich et al., 1988), bautizado con el nombre de magnetorresistencia gigante (MRG). La MRG había provocado un gran flujo inversor procedente de compañías informáticas, y unas expectativas de altas eficiencias en cabezas lectoras para densidades de almacenamiento de información superiores a los 3 Gigabits por pulgada cuadrada (Derbyshire y Korezynski, 1995). La magnitud de la magnetorresistencia colosal es superior, con lo cual los mercados tecnológicos se abrieron inmediatamente a esta nueva opción, intuyendo el altísimo potencial tecnológico en todo tipo de sensores basados en el fenómeno magnetorresistivo, que superaba al de los sensores y cabezas lectoras clásicas.

ANISOTROPIA MAGNETICA

La magnitud de la MR no es la misma en todas las direcciones del material, algo obvio en dispositivos de multicapas, puesto que la dirección de deposición de los diferentes sustratos determina la dirección en la cual aparece la MR. En cambio, en los sistemas de perovskitas, no es un factor de tanto peso ni de origen tan evidente, teniendo en cuenta la naturaleza de su ordenamiento magnético, a través del llamado mecanismo de doble intercambio.

Las perovskitas que muestran MRC, del tipo $A_{1-x}A'_xB\text{O}_3$, donde A es un lantánido, A' un ión divalente y B un metal de transición, típicamente Mn; presentan usualmente un ordenamiento ferromagnético. Los orbitales eléctricamente activos son los 3d del metal de transición. En el caso del cobalto el número de electrones por átomo será de (6-x). Cada ión Co siente un campo cristalino de simetría aproximadamente cúbica que desdobra sus niveles 3d en un triplete t_{2g} y un doblete e_g . Los niveles t_{2g} normalmente yacen substancialmente debajo de los e_g (Goodenough, 1955; Solovyev, Hamada y Terakura, 1996). Las interacciones de Coulomb locales son lo suficientemente fuertes como para que ningún orbital 3d sea ocupado por más de un electrón. Más aún, todos los momentos de espín en los orbitales 3d del Co están alineados

por un fuerte acoplamiento ferromagnético debido a las reglas de Hund (de hecho se ha acuñado ya la expresión “acoplamiento Hund”). La imagen física resultante es que los electrones d que llenan los niveles t_{2g} forman un momento de espín central, S_c , eléctricamente inerte; y los electrones sobrantes van a una combinación lineal de los niveles e_g . Éstos pueden saltar de un ión Co a otro, y están acoplados a S_c por un fuerte acoplamiento Hund, J_H . La clave es que para ir de un Co en el sitio “i” a otro en el sitio “j”, un electrón e_g debe mantener su momento magnético de espín paralelo a S_c^i y después a S_c^j . El ordenamiento ferromagnético completo de los S_c es el mínimo energético del proceso, o dicho de otro modo, el ferromagnetismo aparece como la solución del hamiltoniano de espín correspondiente (Zener, 1951; Anderson y Hasegawa, 1955; de Gennes, 1960). Si no hay ordenamiento magnético (o los S_c no están completamente polarizados) la aleatoriedad en los momentos de espín implica una aleatoriedad en la amplitud de probabilidad del salto electrónico que lleva a una dispersión (o “scattering”) y por tanto, a un aumento de resistividad eléctrica. En perovskitas de manganeso, el punto de ordenamiento magnético, en la llamada temperatura de Curie, T_c , coincide con una transición metal-aislante. Es fácil ver pues, que el proceso de ordenamiento magnético conlleva la “deslocalización” o “itinerancia” de ciertos portadores de carga. Ésta es la razón de la presencia de un comportamiento metálico coincidente con la fase ferromagnética en materiales con MRC. El desorden causado por el aumento de temperatura y la rotura del orden ferromagnético en la temperatura de Curie, T_c , frustran la itinerancia electrónica. Así se llega de forma natural al hecho de que en T_c será esperable una variación en la resistividad, como ocurre normalmente. Para $T \rightarrow T_c^+$ la aplicación de un campo magnético tiende a alinear el momento magnético de los iones del metal de transición, lo que favorece de nuevo el salto de portadores de Mn^{3+} a Mn^{4+} , es decir, estamos ante la recuperación del carácter metálico en presencia del campo magnético. Ésta es la explicación “clásica” dada inicialmente (Furukawa, 1994) para la MRC, que por su obviedad parece plausible. No obstante Millis, Littlewood y Shraiman (1995) han establecido recientemente que el doble intercambio no puede explicar por sí solo la MRC, basándose en que la magnitud del scattering producido por el desorden térmico y el efecto alineador del campo en absoluto sirven para justificar la enorme MRC observada experimentalmente. Propusieron que la física adicional a introducir es un acoplamiento

to electrón-fonón que es lo suficientemente fuerte como para atrapar los electrones de conducción a altas temperaturas. Arguyeron que tal acoplamiento fuerte era debido, en parte por lo menos, al hecho de que en su configuración d^4 el Mn es un ión Jahn-Teller, que, al atrapar portadores sería el responsable de la fase aislante. Experimentalmente la importancia del efecto del acoplamiento electrón-fonón ha sido ya observada en el comportamiento de estos materiales, bien comprobando el efecto isotópico del oxígeno en la temperatura de ordenamiento ferromagnético, T_c (Guo-meng Zhao et al., 1996), en espectros de EPR (Shengelaya et al., 1996), en la temperatura de transición metal-aislante (Babushkina et al., 1998), e incluso en el propio mecanismo de doble intercambio (Zhou y Goodenough, 1998). En principio los primeros cálculos teóricos parecen confirmar esta vía tanto desde un modelo dinámico de campo medio (Millis, Shraiman y Mueller, 1996; Millis, Mueller y Shraiman, 1996a; idem, 1996b), como con un modelo variacional (Roder, Zang y Bishop, 1996; Zang, Bishop y Roder, 1996).

Si toda la energía en juego fuese la de esa interacción, el problema sería isotrópico, pues no hay razón para privilegiar una dirección sobre las otras. No obstante, en todo material magnético encontrado en la naturaleza, su densidad de momento se encuentra orientada de alguna forma, es decir, hay ciertas direcciones en las redes cristalinas para las cuales la orientación del momento magnético encuentra un mínimo de energía. Ese factor es conocido como energía de anisotropía. Tal energía es mucho menor que la de la interacción de intercambio, pero debe ser incluida en la modelización de un material magnéticamente ordenado para obtener una descripción completa de él (véase Figura 2 como ejemplo de su influencia). Puesto que los fenómenos magnetorresistivos están ligados al estado magnético del sistema, resulta obvio que la anisotropía debe ser contemplada.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Hasta el presente, la gran mayoría de los análisis de materiales magnetorresistivos se han hecho obviando el efecto de la anisotropía magnética. En este trabajo pretendemos estimar su orden de magnitud en perovskitas con efecto magnetorresistivo. Además nos proponemos encontrar un material en el que incluso esa anisotropía magnética fuese

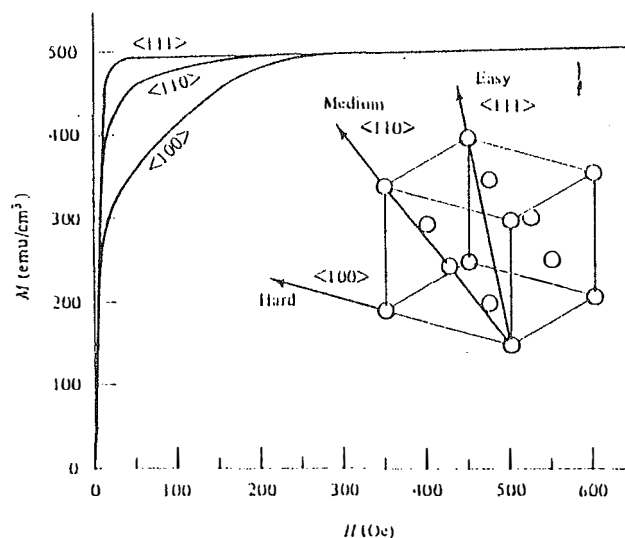


Figura 2: Influencia de la anisotropía magnética en las curvas de magnetización de una red cúbica centrada en las caras, níquel en este caso. Nótese la diferencia entre el comportamiento al aplicar el campo en la dirección $\langle 111 \rangle$ (eje fácil) y el de la dirección $\langle 100 \rangle$ (eje duro).

dependiente del campo externo aplicado, lo que añadiría una nueva variable al conjunto. Hemos elegido la perovskita, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ debido a la naturaleza cambiante del estado de espín (S) de los iones Co presentes en esa estructura (Koehler y Wollan, 1957; Goodenough, 1958; Raecah y Goodenough, 1967; Señarís Rodríguez y Goodenough, 1995a; Señarís Rodríguez y Goodenough, 1995b; Zhuang, Zhang y Ming, 1998; Zhuang et al., 1998; Potze, Sawatzky y Abbate, 1995; Korotin et al., 1996; Saitoh. et al., 1997; Yamaguchi, Okimoto y Tokura, 1997). A bajas temperaturas el cobalto está en estado de bajo espín ($t_{2g}^6 e_g^0 \Rightarrow S=0$), pero la proximidad energética de esta configuración con la configuración de espín intermedio ($t_{2g}^5 e_g^1 \Rightarrow S=1$) o de alto espín ($t_{2g}^4 e_g^2 \Rightarrow S=2$), del orden de 0.02 eV, hace posible una excitación activada térmicamente del estado de $S=0$ al de $S=1$ o $S=2$, a una temperatura moderada. Esto hace que el material presente notables peculiaridades en su comportamiento electrónico y magnético frente a la temperatura. Dada la pequeña diferencia energética entre esas configuraciones, sería esperable que la anisotropía pudiese ser alterada por influencias externas como un campo magnético aplicado.

TECNICAS EXPERIMENTALES

Para las medidas magnéticas se usó una muestra cerámica, sintetizada por métodos cerámicos convencionales, mezclando cantidades estequiométricas de óxidos de Sr, La y Co, y calentando a 1300 C.

Las medidas de magnetización fueron hechas con un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) y con un Superconducting Quantum Interferometer Device (SQUID). El magnetómetro de muestra vibrante es un VSM 1660 de Digital Measurement Systems, que opera entre ± 14000 Oe, de lectura digital y conectado a un sistema de control Hewlett-Packard. La calibración se hizo con una muestra estándar de níquel de magnetización conocida a 10000 Oe. El control de temperatura se consigue a través de un sistema abierto de flujo de nitrógeno, entre 77 y 673 K. La precisión de temperatura va desde un grado entre 77 y 120 K (exceptuando el punto fijo de nitrógeno líquido) a 0.2 grados a temperatura ambiente. El nivel de ruido de la señal medida es del orden de 10^{-5} emu. El magnetómetro SQUID es un modelo de Quantum Design, operativo entre ± 5.5 T e 2 e 300 K, con una precisión en temperatura del orden de 0.1 K.

Las medidas de resistividad fueron hechas por la técnica estándar de cuatro puntas.

RESULTADOS

Como primera caracterización se hicieron medidas de magnetización continua enfriando con y sin campo, a valores de 1 kOe y 20 Oe. La Figura 3 muestra los resultados experimentales, tras un enfriamiento sin campo, a $H = 20$ Oe. Se observa un incremento de magnetización en torno a $T = 240$ K que marca el inicio del orden ferromagnético. Se hizo una primera estimación de la temperatura de transición a través de la determinación de la máxima pendiente de la dependencia en temperatura de la magnetización, que coincide con los valores encontrados en la literatura (Itoh et al., 1994; Señarís Rodríguez y Goodenough, 1995), para, a continuación realizar medidas de isothermas de magnetización frente a campo (Figura 4), con las que se analizará la transición de fase, primer paso en la comprensión del material.

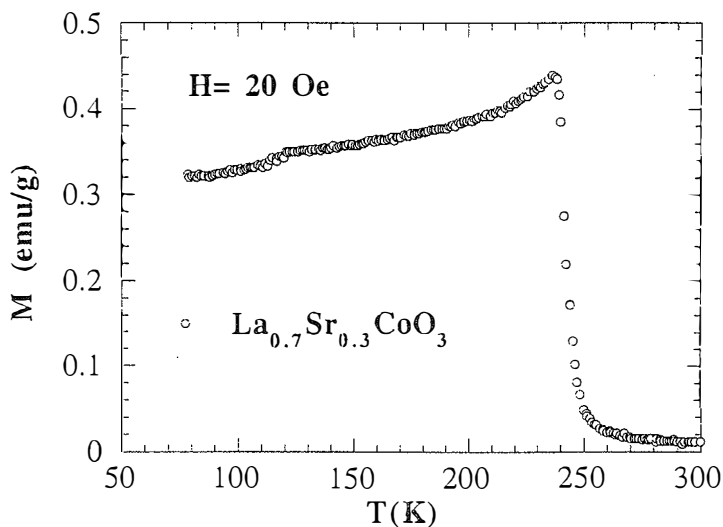


Figura 3: Magnetización (tras enfriamiento a campo nulo) frente a temperatura, a un campo de 20 Oersted, del $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$. La abrupta caída de magnetización permite estimar el punto de transición de fase ferromagnético-paramagnético.

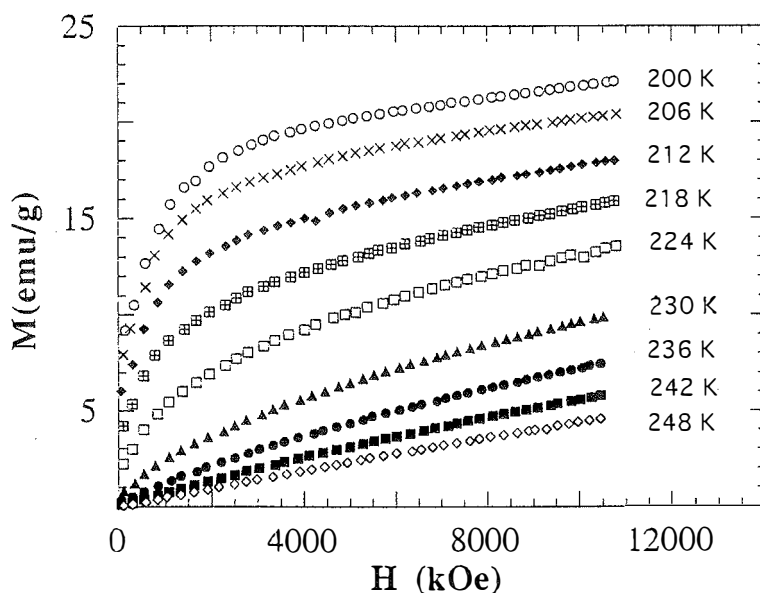


Figura 4: Curvas de magnetización frente a campo, a diversas temperaturas, del sistema $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$. A campos de 10000 Oersted el sistema se muestra aún lejos del estado de saturación.

Transición de fase

En primer lugar, para descartar la posibilidad de una transición de primer orden, se usó el criterio de Banerjee (1964). En el presente caso, la pendiente de la representación de isothermas H/M_H (donde M_H es la componente de la magnetización en la dirección del campo H de medida) frente a M_H^2 es positiva, por lo tanto, según el criterio se asume que la transición ferromagnético-paramagnético de esta perovskita de cobalto es básicamente de segundo orden. En las cercanías de la transición de fase, son válidas las siguientes expresiones para la magnetización y susceptibilidad inicial, χ_0 ,

$$\chi_0^{-1} (T) \propto (T-T_C)^{1/\gamma}, \text{ para } T > T_C \quad (1)$$

$$M_H(H) \propto H^\delta, \text{ para } T = T_C \quad (2)$$

$$M(T) \propto (T_C - T)^{1/\beta}, \text{ para } T < T_C \quad (3)$$

donde M es la magnetización espontánea. Para determinar apropiadamente la temperatura de Curie, así como los exponentes β , γ y δ , para la magnetización e inversa de la susceptibilidad inicial, respectivamente, se usó la técnica de representación de Arrott modificada (Arrott y Noakes, 1964), considerando el intervalo de temperatura $\varepsilon = |T_C - T| / T_C < 0.05$. Se empleó un método autoconsistente para conseguir el mejor ajuste. Se construyeron las representaciones de Arrott comenzando por una estimación inicial de los valores de los exponentes críticos. Se determinó la magnetización espontánea en función de la temperatura de la intersección de la extrapolación lineal de la línea recta en las representaciones de Arrott con el eje $M_H^{1/\beta}$, mientras que la susceptibilidad inversa corresponde a la intersección de tales líneas con el eje $(H/M_H)^{1/\gamma}$. Esos datos se ajustaron al comportamiento exponencial de las ecuaciones (1) y (3). Así, se obtuvieron nuevos valores de los exponentes críticos, que fueron reintroducidos en el escalado del eje de la representación modificada de Arrott. El proceso se repitió hasta la convergencia de la iteración. δ fue calculada de la relación de escala de Widom, $\delta = 1 + \gamma / \beta$. El ajuste directo de δ , teniendo en cuenta que cerca de T_C $M_H \approx H^\delta$, da valores cercanos a los obtenidos por la relación de escalado. Como resultado se tiene que, para $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$, los exponentes críticos son $\beta = 0.43$, $\gamma = 1.43$ y $\delta = 4.38$, con una temperatura de Curie de 223 Kelvin.

También se comprobó la dependencia en temperatura de la resistividad. Los resultados (Figura 5 (a)) están de acuerdo con la literatura (Golovanov, Mihaly y Moodenbaugh, 1996; Mahendiran y Raychaudhuri, 1996). Las muestras son metálicas, y la entrada en la zona ferromagnética causa un descenso de resistividad debido a la dispersión por magnones (Vonsovskii, 1974), aunque el comportamiento metálico no se ve alterado, ya que continúa por encima del punto crítico. Del punto de cambio en resistividad (Figura 5 (b)), resulta reseñable la diferencia entre la temperatura de Curie y la de variación de resistividad no son la misma. Si la dispersión por magnones es la responsable de la evolución de resistividad en la zona ferromagnética, sería esperable que esas dos temperaturas fueran iguales.

Régimen de alto campo

En las curvas de la Figura 4 se observa que no se alcanza el estado de saturación típico de un material ferromagnético usual, lo que indica la ausencia de un ordenamiento de largo alcance. Para obtener información del comportamiento a alto campo se hicieron medidas de magnetización hasta 55 kOe. En la Figura 6 se muestra su evolución frente a la inversa del campo, donde es perceptible que ni siquiera a esos valores tan altos el material está en régimen de saturación.

La aproximación al estado magnético saturado ha sido analizada considerando la expresión:

$$M_H = M_S - a/H - b/H^2 \dots + \chi H \quad (4)$$

donde M_S es la magnetización de saturación y a , b son constantes a calcular, El término χH representa el incremento en la magnetización espontánea de los dominios magnéticos, causado por el creciente alineamiento de los momentos magnéticos en el régimen de alto campo. Para realizar los ajustes (despreciando términos de orden superior a H^2), normalmente se usa la derivada de esa expresión respecto a H

$$(dM_H/dH - \chi) H^3 = aH + 2b \quad (5)$$

Del ajuste de las zonas de alto campo a la expresión (2) se obtienen los coeficientes mostrados en la Tabla 1. Es notorio el alto valor que

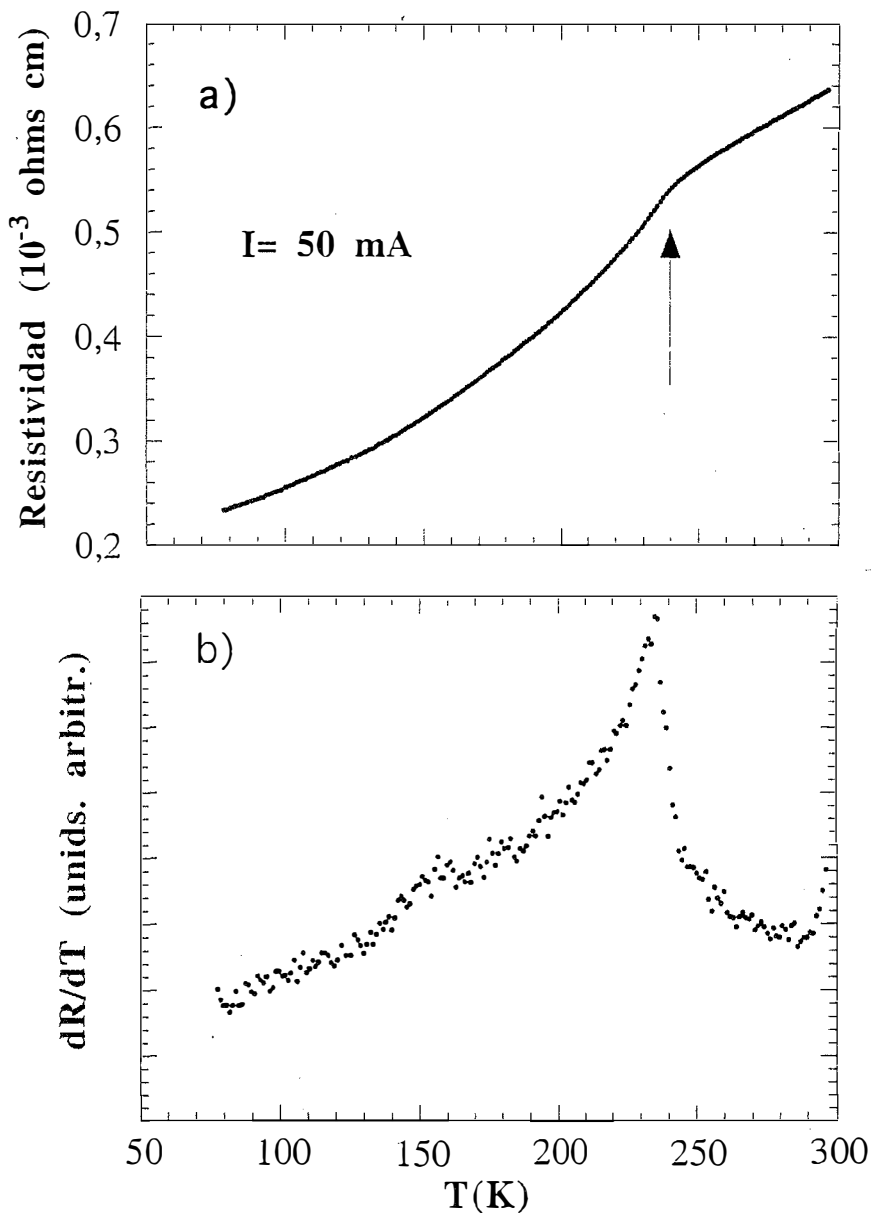


Figura 5: a) Resistividade por centímetro, fronte a temperatura do $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$. Para a medida se aplica unha intensidade de 50 mA. Nótese o cambio de comportamento na temperatura indicada coa flecha, indicativo da influencia do ordenamento ferromagnético nas propiedades de condución. b) Derivada da resistividade fronte a temperatura, onde se aprecia mellor o cambio operado por as interaccións ferromagnéticas na condución eléctrica.

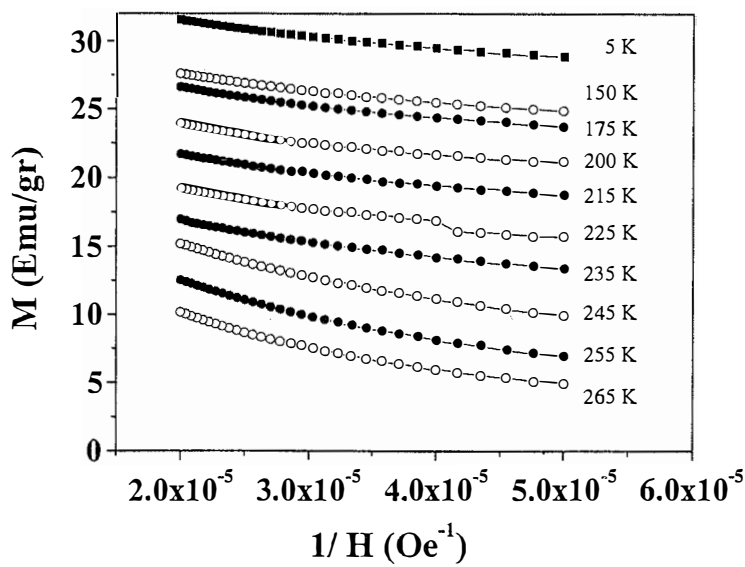


Figura 6: Magnetización frente a inversa de campo magnético en la zona de alto campo. Incluso a campos del orden de los 55000 Oersted el sistema no está en situación de saturación.

T(K)	a (10 ⁵ emu Oe/cm ³)	b (10 ⁹ emu Oe ² /cm ³)	χ (10 ⁻⁴ emu/(Oe cm ³))
5	1.85	1.21	3.5
150	1.28	2.39	2.0
175	2.4	2.35	5.0
200	0.56	1.7	5.0
215	0.25	2.37	5.0
225	3.2	0.4	4.0
235	0.8	4.0	0.5
245	5.2	7.5	0.5
255	–	–	30
265	–	–	45

Tabla 1: Coeficientes de los ajustes de las isothermas de magnetización frente a campo magnético a la expresión (5).

toman tanto a como b, indicativo de la fuerte dificultad para alcanzar la saturación, lo que está en consonancia con estudios previos de Itoh et al. (1994), que definen el material como un vidrio de clústeres magnéticos.

A partir de los valores de b se puede estimar la constante de anisotropía. La expresión de la energía de anisotropía depende, obviamente, de la geometría de la red cristalina. En este caso nos hallamos ante una red cúbica, en cuyo caso la energía de anisotropía toma la forma (Bozorth, 1951; Herpin, 1968; Cullity, 1972)

$$E = K_0 + K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) + \dots \quad (6)$$

donde los α_i son los cosenos directores entre la dirección del vector magnetización y las tres direcciones principales de la red cúbica. Normalmente $K_1 \gg K_2$, con lo cual, en primera aproximación, se puede despreciar éste último. En ese caso se puede demostrar que la constante de anisotropía, $K=K_1$, se relaciona con el coeficiente b de la forma

$$b = 0.0762 K^2/M_S \quad (7)$$

donde el valor 0.0762 procede de consideraciones puramente geométricas (Herpin, 1968), considerando que el material se compone de una gran cantidad de microcristales dispuestos al azar, como es el caso del presente trabajo.

Llegamos pues, finalmente, a los valores de constante de anisotropía para $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ (que representamos en la Figura 7). La validez del resultado se puede comprobar viendo la calidad del ajuste que proponemos en el presente trabajo a los datos experimentales (Figura 8).

Resultan notorios sus altos valores, superiores a los esperados en perovskitas similares de manganeso ($\sim 10^5 \text{ erg/cm}^3$). Lógicamente, cuando el sistema se desordena magnéticamente ($T > T_C$), la anisotropía presenta una brusca caída. No obstante, llama la atención el hecho de que la temperatura en la cual la anisotropía se reduce a cero no es la temperatura de Curie, como es usual en los materiales ferromagnéticos. Eso indica que hay algún tipo de estructura magnéticamente ordenada por encima del punto de desorden.

Para investigar ese hecho anómalo se han analizado los ciclos de histéresis del material en torno a la temperatura de Curie. Los campos

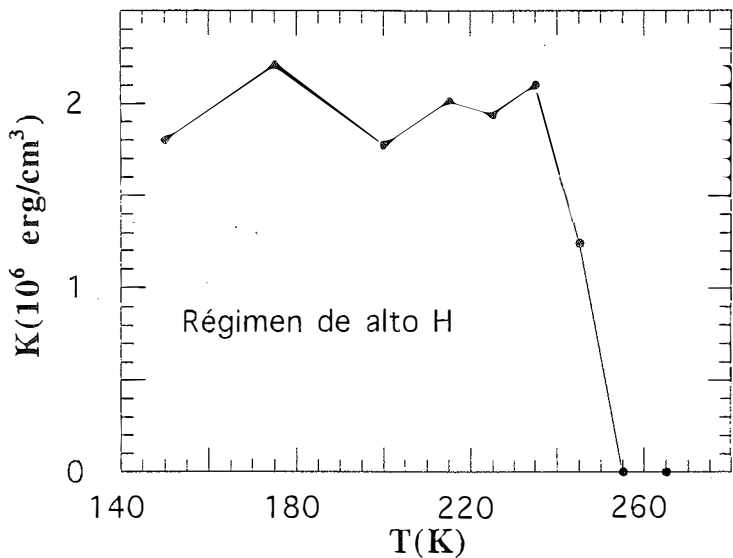


Figura 7: Dependencia de la constante de anisotropía, calculada en la zona de alto campo magnético H, frente a temperatura.

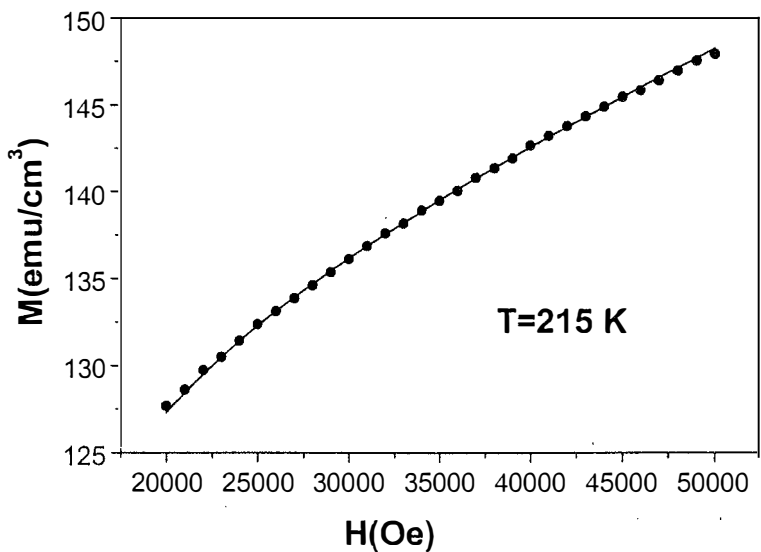


Figura 8: Ajuste de la curva de magnetización frente a campo magnético medida a 215 K. El ajuste propuesto, indicado con la línea continua ($M_S= 124.7 \text{ emu/Cm}^3$, $a= 2.5 \cdot 10^4 \text{ emu Oe/cm}^3$, $b= 2.37 \cdot 10^9 \text{ emu (Oe}^2/\text{cm}^3$ y $\chi= 5 \cdot 10^{-4} \text{ emu/(Oe cm}^3)$), define bien el comportamiento de los puntos experimentales.

coercitivos obtenidos se representan en la Figura 9. Nuevamente se observa que incluso por encima de la temperatura de Curie los campos coercitivos no se anulan del todo. En cualquier caso, la prolongación por encima de ese punto crítico no parece tan notable como en el caso de las medidas de alto campo, lo que podría ser vislumbrado como evidencia de una variación de la energía de anisotropía con el campo magnético externo.

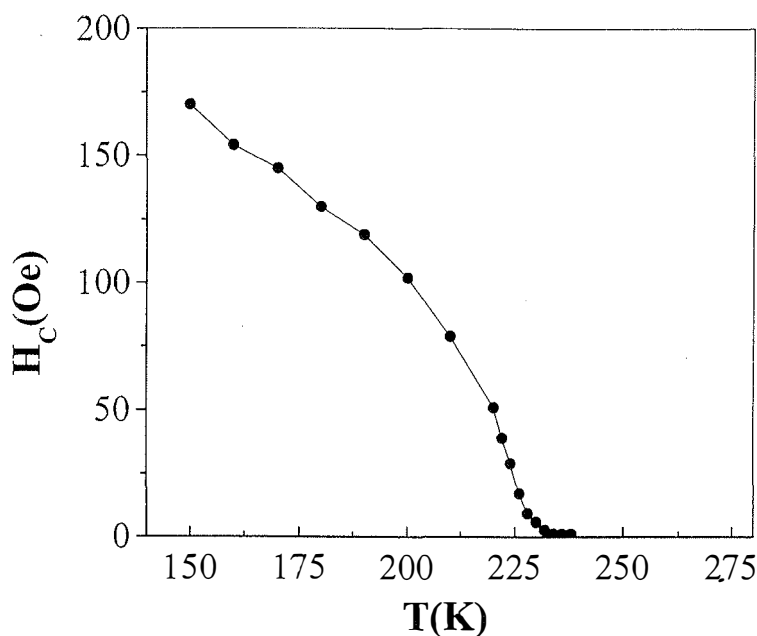


Figura 9: Evolución del campo coercitivo del sistema frente a temperatura. La temperatura a la cual el campo coercitivo se reduce es menor que la de caída de la anisotropía magnética en el régimen de alto campo.

DISCUSIÓN

Teniendo en cuenta que el campo coercitivo es directamente proporcional a la constante de anisotropía e inversamente proporcional a la magnetización espontánea, estamos en condiciones de inferir un orden de magnitud de la constante de anisotropía a bajo campo, lo que se logra a través de la relación (Bozorth, 1951; Herpin, 1968; Cullity, 1972)

$$H_C(T) \propto K/M_S(T) \quad (8)$$

con una constante de proporcionalidad que en el peor de los casos puede oscilar entre 0.1 y 1.

De una simple observación de (8), y teniendo en cuenta que el orden de magnitud de K es 10^6 erg/cm^3 y el orden de magnitud de M es 10^2 emu/cm^3 , llegamos a la conclusión de que los campos coercitivos esperados, a tenor de las constantes de anisotropía mostradas en la Figura 7, deberían oscilar entre 10000 y 1000 Oersted, es decir, entre 100 y 10 (en el peor de los casos) veces más de lo observado en la realidad. De los datos de magnetización espontánea calculados en las representaciones de Arrott se puede obtener el valor de la anisotropía, sustituyendo los valores de campo coercitivo en (8). La representación de las anisotropías medidas en los regímenes de alto y bajo campo (Figura 10) muestran claramente la notable diferencia entre ambas magnitudes.

Ibarra et al. (1998) han encontrado recientemente que el $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ presenta una fuerte anisotropía en la magnetostricción (variación de volumen ante campo magnético), que recuerda a la de algunos compuestos intermetálicos de tierras raras (Clark, 1980). En esos materiales, la magnetostricción está originada en la nube de carga

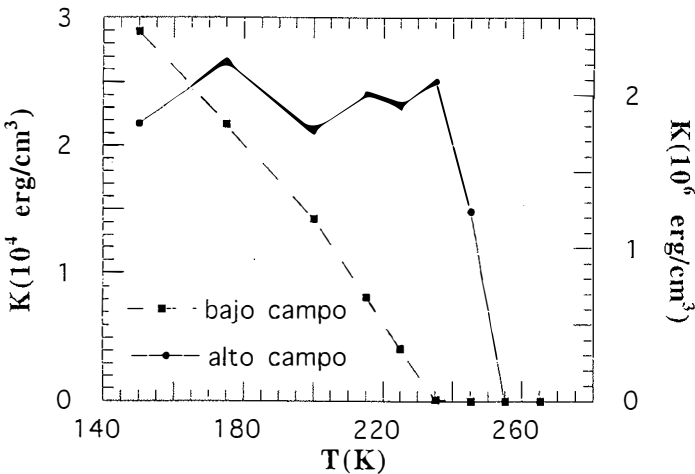


Figura 10: Comparación de las evoluciones frente a temperatura de la anisotropía magnética a alto campo (escala de la derecha) y bajo campo (escala de la izquierda). Aparte de los diferentes comportamientos en temperatura (la anisotropía de alto campo se extiende en un rango mayor de temperatura), debe destacarse la diferencia de orden de magnitud.

de los electrones 4f, que da un fuerte acoplamiento espín-órbita. En cambio, en metales de transición, cuyos orbitales determinantes son los 3d, la falta de degeneración orbital hace que el momento angular orbital sea despreciable (fenómeno comúnmente conocido como “bloqueo” del momento angular orbital), y, por lo tanto, la magnetostricción anisotrópica debería ser pequeña. Esto sucede, por ejemplo, en perovskitas de manganeso (Ibarra et al., 1995).

En el caso de la anisotropía magnética de las perovskitas de cobalto hay también notables diferencias con el resto de perovskitas. La anisotropía obtenida a alto campo no se anula por encima de T_C , es mucho mayor que la observada en perovskitas de manganeso, por ejemplo; y es mucho mayor que la obtenida a bajo campo. Por esto último se percibe que se trata de un efecto inducido por campo magnético externo. La solución podría estar en la naturaleza cambiante del estado de espín del Co. Como hemos dicho previamente, la diferencia energética de las configuraciones de bajo espín ($S=0$), intermedio ($S=1$) y alto ($S=2$) es muy pequeña. Pudiera entonces estarse provocando, a causa del campo externo, una transición de estado de espín.

A una conclusión similar se llega del análisis de los exponentes críticos. Según Fisher, Ma y Nickel (1972), a través de un análisis de teoría del grupo de renormalización en sistemas con una interacción de intercambio del tipo $J(r)=1/r^{d+s}$ (d = dimensión del sistema, s = rango de la interacción), unos exponentes críticos de campo medio corresponden a una interacción de largo alcance ($s > 2$). Las predicciones teóricas dan $\beta = 0.5$, $\gamma = 1$, $\delta=3$ en ese caso, que es lo que se encuentra normalmente en perovskitas ferromagnéticas de Mn, pero diferente de lo obtenido en este trabajo. Se podría argüir como factor diferencial el hecho de que en recientes estudios de difracción de neutrones (Caciuffo et al., 1999; Caciuffo et al., 1999b), se haya observado un cambio anómalo de la distancia Co-O en $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ por encima de ≈ 220 K (a un valor similar al calculado para T_C según nuestros ajustes), asociado a una transición de un régimen polarónico a otro itinerante. Todo esto podría constituir un argumento para sospechar que se trata de una transición de primer orden (que invalidase el cálculo de los exponentes críticos), pero como ya hemos concluido previamente la transición es de segundo orden, y esta circunstancia debe ser descartada.

En principio, para la perovskita de cobalto estudiada en este trabajo se deberían esperar exponentes de campo medio, como en las de manganeso. En nuestro caso, el valor de β no es tan alto como el esperado en campo medio (0.5). Más aún, según nuestros resultados, el valor de γ está más cercano al de un modelo de Heisenberg (del orden de 1.4). Por otro lado, β se aproxima más a una situación de campo medio que a una de Heisenberg (1928), lo que dificulta la comprensión de la situación.

Ahora bien, como β se calcula de ajustes por debajo de T_C (ecuación 3) y γ por encima de ese punto (ecuación 1) la solución podría estar en la admisión de que el estado magnético de nuestro sistema es diferente a ambos lados del punto crítico. Llegamos así a contemplar la posibilidad de un cambio en el estado de espín de los iones de cobalto, conclusión que se apuntaba también como razonable atendiendo al comportamiento de la anisotropía. De hecho, sería bastante posible a tenor de las alteraciones en la longitud del enlace Co-O, parámetro señalado como importante en el estado electrónico de este sistema por varios autores (véase por ejemplo Abbate et al., 1993; Munakata et al., 1997)). Desde este punto de vista, el incremento abrupto de la distancia Co-O en T_C causaría una transición del estado de espín simultáneamente con la transición de fase ferromagnética. Esta interpretación indicarla que se están ajustando diferentes regímenes por encima y por debajo de T_C .

Si esa situación se produce en la transición de fase, también sería susceptible de producirse ante campos elevados. De hecho, Ibarra et al. (1998) llegan a una conclusión similar suponiendo que un campo magnético intenso produce una inestabilidad orbital; más concretamente, una excitación a un estado de espín intermedio del cobalto, que pasaría a ser un ión Jahn-Teller. Bajo una distorsión Jahn-Teller, el nivel doblemente degenerado eg de los iones cobalto se desdobra en dos singletes (momento angular orbital $L=0$), y el triplete t_{2g} en un singlete y un doblete ($L=1$). Los estados singlete del nivel t_{2g} están ocupados por dos electrones con espines opuestos, y el doblete por tres electrones. Debido a la degeneración del doblete con momento angular no nulo, se crea un acoplamiento intraatómico espín-orbita, que se acopla a la tensión de red para dar lugar a la fuerte magnetostricción anisotrópica.

A esta idea contribuye también la evolución del campo coercitivo medido en la Figura 9, que se puede relacionar con la magnetización

espontánea obtenida durante el ajuste de los exponentes críticos, en la forma

$$H_C(T) \propto M(T)^n \quad (9)$$

tras lo cual, haciendo el pertinente ajuste obtenemos que $n \approx 4.1$. Ahora bien, campo coercitivo y anisotropía están también ligados por la expresión (8). Sustituyendo esa proporcionalidad en el campo coercitivo ($\approx K/M$), se llega a que la constante de anisotropía del $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ es proporcional a la potencia 5 de la magnetización espontánea. Ese carácter quíntuple de la anisotropía en la magnetización espontánea podría ser una evidencia más a favor de un estado de espín intermedio.

Contraste con perovskitas que presentan MRC

En este punto debe hacerse algunas reflexiones. ¿Por qué se comporta el $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ de manera diferente a las perovskitas de Mn, con las que se debería asemejar? ¿Por qué su comportamiento se acerca tanto a un modelo de Heisenberg, teniendo en cuenta que este modelo no es el idóneo para un conductor metálico como el que nos ocupa? La razón fundamental debe ser buscada en la naturaleza variable del estado de espín del Co, algo totalmente diferente al estado de espín inalterado del Mn en perovskitas de manganeso (Señarís Rodríguez y Goodenough, 1995a; Mahendiran y Raychaudhuri, 1996; Mira et al., 1997; Gayathri et al., 1997), y en la segregación de fase que tiene lugar en el material que nos ocupa. Según Señarís Rodríguez y Goodenough (1995b), el dopado con Sr lleva a regiones ferromagnéticas ricas en huecos y a una matriz pobre en huecos, similar al LaCoO_3 . Esas regiones están aisladas hasta que el grado de dopado alcanza $x=0.20$, donde las regiones ferromagnéticas alcanzan un umbral de percolación y se ordenan ferromagnéticamente por debajo de T_C . Pero, a pesar de la percolación, la matriz pobre en huecos persiste, y dentro de ella el estado de espín de Co está en una relación 50 / 50 bajo espín / espín intermedio. Ahí, las regiones pobres en huecos, con iones diamagnéticos ($S=0$), actuarán diluyendo la red magnética y evitando un ordenamiento de largo alcance. Esta podría ser la razón para un β tan alto en un modelo de Heisenberg. Poon y Durand (1977), a través del estudio de ferromagnéticos amorfos, detectaron una tendencia al alza de ese exponente al introducir un

componente no magnético, que explicaron con un modelo de dilución. Basaban sus resultados en las simulaciones hechas por Müller-Krumbhaar (1976) en sistemas de espín de Heisenberg con regiones vacías. En esas simulaciones se encontró que el valor local de β se incrementaba cerca de esas regiones vacías. En el presente caso, las regiones pobres en carga actuarían de modo similar a zonas vacías de espín.

CONCLUSIONES

Se ha demostrado que la perovskita de cobalto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ presenta una anisotropía magnética dependiente del campo magnético externo. En la zona cercana a saturación la anisotropía es uno o dos órdenes de magnitud superior a la encontrada a bajo campo. La proximidad energética de las configuraciones de bajo espín ($S=0$) y espín intermedio ($S=1$) de los iones cobalto, se apunta como la causa de este comportamiento anómalo, hipótesis que se ve corroborada por el análisis de los exponentes críticos de la transición de fase magnética. La transición al estado de espín intermedio convierte al ión cobalto resultante en un ión Jahn-Teller, que presenta un fuerte acoplamiento espín-red, decisivo en el incremento de la anisotropía magnética.

Agradecimientos

Los autores desean mostrar su agradecimiento a los doctores Juan Manuel García-Beneytez y Manuel Vázquez, del Instituto de Magnetismo Aplicado de Madrid, por su ayuda con algunas de las medidas experimentales de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- ABBATE, M., et al. 1993. Physical Review B 47, 16124.
- ANDERSON, P. W. y HASEGAWA, H., 1955. Physical Review 100, 675.
- ARROTT, A. y NOAKES, J. E., 1967. Physical Review Letters 19, 786.
- BABUSHKINA, N. A., BELOVA, L. M., GORBENKO, O., KAUL, A. R., BOSAK, A. A., OZHOGIN, V. I. y KUGEL, K., I., 1998. Nature 391,159.
- BAIBICH, M. N., BROTO, J. M., FERT, A., NGUYEN VAN DAU, F., PETROFF, F., ETIENNE, P., CREUZET, G., FRIEDERICH, A. y CHAZELAS, J. 1988. Physical Review Letters 61, 2472.
- BANERJEE, S. K., 1964. Physies Letters 12, 16.
- BEDNORZ, J. G. y MULLER, K. A., 1986. Zeitschrift für Physik B 64, 189
- BOZORTH, R. M. 1951. Ferromagnetism, IEEE Press (Nueva York).
- CACIUFFO, R., MIRA, J., RIVAS, J., SEÑARÍS RODRÍGUEZ, M. A., RADAELLI, P. G., CARSUGHI, F., FIORANI, D. y GOODENOUGH, J. B., 1999a. Europhysics Letters 45, 399.
- CACIUFFO, R., RINALDI, D., BARUCCA, G., MIRA, J., RIVAS, J., SEÑARÍS RODRÍGUEZ, M. A., RADAELLI, P. G., FIORANI, D. y GOODENOUGH, J. B., 1999b. Physical Review B 59,1068.
- CIARK, A. E. 1980. Ferromagnetic materials, Ed. por Wolfarth, E. P., NorthHolland, Amsterdam. Vol. 1, Cap. 7.
- CULLITY, B. D. 1972. Introduction to Magnetic Materials, Addison-Wesley.
- De GENNES, P. G., 1960. Physical Review 118,141.
- DERBYSHIRE, K. y KORCZYNSKI, E. 1995. Solid State Technology 38 (9), 57.
- FISHER, M. F., IVIA, S.-K. y NICKEL, B. G., 1972. Physical Review Letters 29,917.
- FURUKAWA, N., 1994. Journal of the Physical Society of Japan 63, 3214
- GAYATHRI, N., RAYCHAUDHURI, A. K., TIWARY, S. K., GUNDAKARAM, R., ARULRAJ., A. y RAO, C. N. R. 1997. Physical Review B 56, 1345.
- GOLOVANOV, V., MIHALY, L. y MOODENBAUGH, A. R. 1996. Physical Review B 53, 8207.
- GOODENOUGH, J. B. 1958. J. Phys. Chem. Solids 6,287.
- GOODENOUGH, J. B., 1955. Physical Review 100, 564
- GOODENOUGH, J. B., 1970. Landolt-Börnstein (Springer, Berlín) Vol. III/4a
- GUO-MENG ZHAO, CONDER, K., KELLER, H. y MÜLLER, K. A., 1996. Nature 381, 676
- HEISENBERG, W., 1928. Zeitschrift für Physik 49, 619
- HERPIN, A. 1968. Theorie du magnetisme, Presses Universitaires de Grenoble
- IBARRA, M. R., ALGARABEL, P. A., MARQUINA, C., BLASCO, J. y GARCÍA, J., 1995. Physical Review Letters 75, 3541
- IBARRA, M. R., MAHENDIRAN, R., MARQUINA, C., GARCÍA LANDA, B., y BLASCO, J. 1998. Physical Review B 57, R3217.
- ITOH, M., NATORI, I., KUBOTA, S. y MOTOYA, K. 1994. Journal of the Physical Society of Japan 63, 1486.

- KOEHLER, W. C., y WOLLAN, E. O. 1957. J. Phys. Chem. Solids 2, 100.
- KOLZ, R. y CARLEN, M. 2000. Electrochimica Acta 45, 2483.
- KOROTIN et al. 1996. Physical Review B 54, 5309.
- JIN, S., TIEFEL, T. H., McCORMACK, M., FASTNACHT, R. R., RAMESH, R y CHEN, L.. H., 1994. Science 264, 413.
- MacCAMMON, C., 1997. Nature 387, 694.
- MAHAN, G., SALES, B. y SHARP, J. 1997, Physics Today 50, 42
- MAHENDIRAN, R. y RAYCHAUDHLTRI, A. K. 1996. Physical Review B 54, 16044.
- MILLIS, A. J., LITTLEWOOD, P. B. y SHRAIMAN, B. I., 1995. Physical Review Letters 74, 5144.
- MILLIS, A. J., SHRAIMAN, B. I. y MUELLER, R., 1996. Physical Review Letters 77, 175.
- MILLIS, A. J., MUELLER, R. y SHRAIMAN, B. I., 1996a. Physical Review B 54,5389
- MILLIS, A. J., MUELLER, R. y SHRAIMAN, B. I., 1996b. Physical Review B 54, 5405.
- MIRA, J., RIVAS, J., SÁNCHEZ, R. D., SEÑARÍS RODRÍGUEZ, M. A., FIORANI, D., RINALDI, D. y CACIUFFO, R. 1997. Journal of Applied Physics 81, 5753-
- MÜLLER-KRUMBHAAR, H. 1976, Journal of Physics C 9, 345.
- MUNAKATA, F., TAYAHASHI, H., AKIMUNE, Y., SHICHI, Y., TANIMURA, M., INOUE, Y., ITTI, R. y KOYAMA, Y. 1997. Physical Review B 56, 979.
- POON, S. J. y DURAND, J. 1977. Physical Review B 16, 316.
- POTZE, R. H., SAWATZKY, d. A. y ABBATE, M. 1995. Physical Review B 51, 11501.
- RACCAH, P. M. y GOODENOUGH, J. B. 1967. Physical Review 155, 932.
- RAYCHAUDHURI, A. K., 1995. Advances in Physics 44 (1), 21.
- RODER, H., ZANG, J. y BISHOP, A. R., 1996. Physical Review Letters 76, 1356.
- SAITOH et al. 1997. Physical Review B 55, 4257.
- SEÑARÍS RODRÍGUEZ, M. A. y GOODENOUGH, J. B. 1995a. J. Solid State Chemistry 116, 224.
- SEÑARÍS RODRÍGUEZ, M. A. y GOODENOUGH, J. B. 1995b. J. Solid State Chemistry 118, 323.
- SHENGELAYA, A., GUO-MENG ZHAO, KELLER, H y MÜLLER, K. A., 1996. Physical Review Letters 77, 5296
- SOLOVYEV, I., HAMADA, N., y TERAURA, K., 1996. Physical Review. Letters 76, 4825.
- Von HELMOLT, R., WECKER, J., HOLZAPFEL, B., SCHULTZ, L., y SAMWER, K., 1993. Physical Review Letters 71, 2331.
- VÁZQUEZ, M., GARCÍA BENEYTEZ, J. M., ARCAS, J., CASTAÑO, F. J., MIRA, J., RIVAS, J., BREJO, M. P. y SEÑARÍS RODRÍGUEZ, M. A. 1999. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 196-197, 546.
- VONSOVSKII, S. V. 1974. Magnetism (Vol. 2, Cap. 25), Wiley, New York.
- YAMAGUCHI, S., OKIMOTO, Y. y TOKURA, Y. 1997. Physical Review B 55, R8666.

YAMAMOTO, O. 2000. *Electrochimica Acta* 45, 2423.

ZANG, J., BISHOP, A. R. y RODER, H., 1996. *Physical Review B* 53, 8840.

ZENER, C., 1951. *Physical Review* 82, 403.

MOU, J.-S. y GOODENOUGH, J. B., 1998. *Physical Review Letters* 80, 2665.

ZHUANG, M., MANG, W. y MING, N. 1998. *Physical Review B* 57, 10705.

ZHUANG, M., MANG, W., HU, C. y MING, N. 1998. *Physical Review B* 57, 10710.